

**(54) AGENT FOR OPTICAL ISOMER SEPARATION**

(11) 4-187646 (A) (43) 6.7.1992 (19) JP

(21) Appl. No. 2-320058 (22) 21.11.1990

(71) SHINWA KAKOU K.K.(1) (72) ATSUSHI HAGINAKA(3)

(51) Int. Cl<sup>5</sup>: C07B57/00, C07K3/08, C07K15/14, C07K17/08, C07K17/12, C07K17/14

**PURPOSE:** To provide an agent for optical isomer separation use, composed of a fixed phase produced by modifying a part of the molecular structure of ovomucoid fixed on a carrier, having improved optical resolution capability and usable on industrial scale.

**CONSTITUTION:** An ovomucoid fixed to a carrier such as silica gel, glass, cellulose, carbon or synthetic polymer is treated by chemical process, enzymatic process, physical process, etc., to modify a part of the molecular structure of the mucoid. The modification is e.g. introduction of glutaryl group with glutaraldehyde, introduction of diol group with 2,3-epoxypropanol, acylation with acid anhydride or reduction. The modification of the ovomucoid may be performed prior to the fixing to the carrier. The separation agent is mainly used in liquid chromatography.

**(54) PRODUCTION OF 2,6-DIETHYLNAPHTHALENE**

(11) 4-187648 (A) (43) 6.7.1992 (19) JP

(21) Appl. No. 2-317158 (22) 20.11.1990

(71) NIPPON STEEL CHEM CO LTD (72) HIDEKAZU KIKUCHI(5)

(51) Int. Cl<sup>5</sup>: C07C15/24, B01J29/18, C07C6/12//C07B61/00

**PURPOSE:** To produce the subject substance in high efficiency and selectivity by reacting ethylnaphthalene at a temperature within a specific range in the presence of a composite metal oxide catalyst exhibiting a powder X-ray diffraction pattern same as that of mordenite.

**CONSTITUTION:** The subject substance can be produced by reacting ethylnaphthalene (preferably having a basic nitrogen content of  $\leq 20$ ppm) at 100-400°C (preferably 150-300°C) in the presence of a composite metal oxide catalyst exhibiting a powder X-ray diffraction pattern same as that of mordenite. The catalyst is e.g. mordenite or chemically treated mordenite subjected to ion-exchange treatment, fluorination treatment, dealuminizing treatment, etc. The catalyst may be silica-zirconia, titania-zirconia, etc., exhibiting a powder X-ray diffraction pattern same as that of mordenite. The di- or triethylnaphthalene contained in the reaction mixture is preferably returned to the reactor after trans-ethylation reaction.

**(54) ISOMERIZATION OF DICHLOROTOLUENE**

(11) 4-187649 (A) (43) 6.7.1992 (19) JP

(21) Appl. No. 2-316316 (22) 20.11.1990

(71) TORAY IND INC (72) NIRO NAKATANI(2)

(51) Int. Cl<sup>5</sup>: C07C25/02, B01J29/30, B01J29/36, C07C17/24//C07B61/00

**PURPOSE:** To perform the title isomerization by bringing a dichlorotoluene isomer mixture into contact, in the presence of hydrogen, with a catalyst comprising the acid-type modification of boron- or iron-contg. zeolite and Re component and/or Ag component and pref. furthermore, F and/or P component(s).

**CONSTITUTION:** The objective isomerization can be performed by bringing a dichlorotoluene isomer mixture into contact, in the presence of hydrogen at 250-450°C, with a catalyst comprising (A) the acid-type modification of boron- or iron-contg. zeolite (pref. of mordenite type) and (B) Re component and/or Ag component. The boron or iron content of the component A is 0.05-1.0wt.%. The Re or Ag content of said catalyst is 0.05-1.0wt.%; the Re has been incorporated in the catalyst through impregnation or kneading, the Ag through ion exchange or impregnation technique. Said catalyst is pref. further incorporated with F and/or P component(s). With the present method, the isomerization can be made in high selectivity with side reactions inhibited.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-187649

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月6日

C 07 C 25/02

7731-4H

B 01 J 29/30

6750-4G

C 07 C 29/36

6750-4G

C 07 C 17/24

7731-4H

// C 07 B 61/00

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ジクロルトルエンの異性化法

⑯ 特 願 平2-316316

⑰ 出 願 平2(1990)11月20日

⑱ 発 明 者 中 谷 仁 郎 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑲ 発 明 者 萬 ヶ 谷 康 弘 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑳ 発 明 者 岩 山 一 由 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

ジクロルトルエンの異性化法

2. 特許請求の範囲

(1) ジクロルトルエンの異性体混合物を、

(イ) ホウ素または鉄含有ゼオライトの酸型体並びに

(ロ) レニウム成分および／または銀成分

を含む触媒に、水素存在下で接触せしめることを特徴とするジクロルトルエンの異性化法。

(2) 触媒がさらに

(ハ) フッ素および／またはリン成分

を含む請求項1記載のジクロルトルエンの異性化法。

(3) ゼオライトがモルデナイト型ゼオライトである請求項1記載のジクロルトルエンの異性化法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はジクロルトルエン(以下、DCTと略称する)の異性化法に関する。

DCTの異性体のうち、いくつかの単体は医薬薬の中間体として非常に有用であり需要も多い。

<従来の技術>

一般に、工業的にはDCTはトルエンのジクロル化によって製造されるため、得られるのはDCT異性体の混合物である。具体的にはこの方法による異性体の種類および異性体の生成比率は、2,4-DCT 20~35%、2,5-DCT 25~55%、2,6-DCT 5~25%、2,3-DCT 8~12%、3,4-DCT 5~12%である。そのために、ある異性体を単体として利用する場合はこれらの中から目的とする異性体を分離しなければならない。分離する手段として、蒸留法による分離では各異性体の沸点が互いに接近しているために困難である。各異性体の沸点は次のとおりである。

| 異性体     | 沸点(℃)   |
|---------|---------|
| 2,4-DCT | 200     |
| 2,5-DCT | 199     |
| 2,6-DCT | 198     |
| 3,5-DCT | 201~202 |
| 2,3-DCT | 207~208 |
| 3,4-DCT | 207~208 |

そこで、特開昭60-42340号公報に示されるように吸着分離あるいは吸着分離と蒸留法の組合せによって、はじめて異性体の分離が可能となる。

目的とするDCT異性体を分離除去した残りのDCT異性体液を異性化反応させ、再びその液中の目的とする異性体濃度を増大させ、そこからまた分離除去するというサイクルを繰返すことは経済的にも有利である。

このような異性化反応を行う方法として、特開昭58-144330号公報に、モルデナイト型ゼオライトによる異性化方法が開示されて

いる。しかし、この方法は異性化能が十分でなく、かつ反応時間とともに異性化能が低下するという問題点を抱えていた。これらの問題点を解決する方法として、酸型ゼオライトにレニウムまたは銀を添加し、さらにリンおよび／またはフッ素成分を加える方法が特開平1-258633号公報に開示されている。

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら、これらの方法においてもなお多くの副反応が起こるため、経済的にDCT異性体を製造するにあたって問題を残していた。

すなわち、これら従来知られた異性化触媒は、目的とする異性化反応と同時に例えば脱クロル化反応、トランスアルキル化反応などの多くの副反応も起こすため、効率のよいDCTの異性化という点からは十分であるとはいえない。本発明者らは、かかる問題点を解消し、工業的により優れた異性化触媒を開発すべく検討を重ねた。その結果、ゼオライトを合成する際に、使用するアルミニウム原料の一部をホウ素また

は鉄に置換えて合成したホウ素または鉄含有ゼオライトの酸型体を触媒の主成分とすることにより、副反応を抑制し異性化反応への選択性を向上せしめることを見出した。

<課題を解決するための手段>

すなわち本発明は、DCT異性体混合物を、

(i) ホウ素または鉄含有ゼオライトの酸型体

並びに

(ii) レニウムおよび／または銀

を含む触媒に、水素存在下で接触せしめることを特徴とするDCTの異性化法である。

本発明において用いられる酸型ゼオライトとしては、DCT異性体を異性化できるものであればいずれのゼオライトも用いることができるが、その中でも特に好ましいのはモルデナイト型ゼオライトである。モルデナイト型ゼオライトの特徴的なX線回折パターンは表1のとおりである。

表 1

| 格子面間隔 | d (Å) | 強度  |
|-------|-------|-----|
| 13.6  | ±0.2  | M   |
| 10.2  | ±0.2  | W   |
| 9.0   | ±0.2  | S   |
| 6.56  | ±0.1  | S   |
| 6.40  | ±0.1  | M   |
| 6.05  | ±0.1  | W   |
| 5.80  | ±0.1  | M   |
| 4.52  | ±0.08 | M   |
| 3.99  | ±0.08 | S   |
| 3.83  | ±0.08 | W   |
| 3.76  | ±0.08 | W   |
| 3.53  | ±0.05 | W   |
| 3.46  | ±0.05 | V S |
| 3.38  | ±0.05 | S   |
| 3.28  | ±0.05 | W   |
| 3.20  | ±0.05 | S   |
| 3.15  | ±0.05 | W   |
| 2.89  | ±0.05 | M   |
| 2.51  | ±0.05 | W   |

ただし、V Sは非常に強い、Sは強い、Mは中程度に強い、Wは弱いを示す。

ホウ素または鉄含有ゼオライトの合成法は例

えば特公平2-27283号公報、特開昭55-126529号公報などに記載の方法に準じて行われる。

これらに記載の方法に従うにあたって、アルミニウムの一部をホウ素または鉄で置換することにより本発明の目的に適用されるホウ素または鉄含有ゼオライトを合成することができる。ホウ素源としては塩化ホウ素、またはホウ酸が好ましく利用される。一方、鉄源としては硫酸鉄、硝酸鉄または塩化鉄が好ましく利用される。

ホウ素または鉄の含有量は、ホウ素原子または鉄原子として計算してゼオライト全体の0.01~2重量%である。特に好ましくは0.05~1.0重量%である。

本発明において、ゼオライトから触媒を調製するにあたり、その各工程の処理の簡易さから、ゼオライトは転動法、押出法、または圧縮法によりあらかじめ成形することが好ましい。もし成形するに必要なならば、アルミナゾル、粘土などのバインダーを加えてもよい。この成形体は

計算して全触媒量の約0.01重量%から約2.0重量%である。特に好ましくは約0.05重量%から約1.0重量%である。銀を触媒中に導入する方法はイオン交換法、含浸法、混練法がある。銀供給源は、イオン交換法および含浸法の場合、銀処理が水溶液で行われるために水溶性のものでなければならない。その例として、硝酸銀が挙げられる。混練法の場合、塩化銀、炭酸銀などの非水溶性化合物でもよい。これらの方法のうちイオン交換法がゼオライト中に均一に銀イオンを分散できるので好ましい。

また、本発明で使用する触媒は、さらにフッ素および/またはリン成分を含むことが好ましい。触媒にリンおよび/あるいはフッ素を導入するには含浸法または混合法により行う。リンあるいはフッ素成分は、リン原子あるいはフッ素原子として全触媒量の0.05重量%から1.0重量%含まれることが好ましい。リンあるいはフッ素供給源は水溶性化合物が好ましく、例えばリン化合物の場合、磷酸、磷酸アンモニウム、

通常、300~700℃で焼成してから各処理が施される。

本発明の異性化反応において使用されるゼオライトは、酸型体に変換して用いられる。酸型体は、ゼオライト中の陽イオンを水素イオンあるいは2価以上の多価カチオンに交換することによって得られるが、特に活性の点から、交換カチオンが水素イオンである方が好ましい。

一般にゼオライト中のカチオンを水素イオンに変えるには、直接酸水溶液でイオン交換するか、またはアンモニウムイオンでイオン交換して、次いで焼成する方法で行われる。また、カチオンサイトのイオンが有機窒素含有カチオンである場合には焼成によりこれを分解して、水素イオンに転化することができる。

本発明で使用する触媒にレニウムを導入する方法としては含浸法、混練法などがある。レニウム供給源は過レニウム酸、過レニウム酸アンモニウム、塩化レニウムなどであるが、いずれの場合も触媒中の含有量はレニウム原子として

磷酸水素アンモニウムなどが挙げられ、フッ素化合物の場合、フッ化アンモニウムなどが挙げられる。

本発明の異性化触媒を用いて反応を行う条件として、まず水素存在下で反応が行われることが必要である。水素存在量は、供給原料であるDCTに対してモル比で0.003モル/モル以上必要であり、その上限は経済性とのかねあいで決まる。通常は10モル/モル以下である。

かかる反応は、従来知られている種々の異性化操作に準じて行うことが可能であって、気相反応、液相反応のいずれでもよい。しかしながら、気相反応では副反応によって生成した高沸点生成物が触媒上に堆積し、コーク成分となり触媒の活性点を被毒する恐れがある。一方、液相反応の場合は、高沸点生成物が触媒上に生成しても反応液により洗い流されるため、気相反応に比べて活性点が被毒される可能性は小さい。このようなことから、反応は液相で行われることが好ましい。

また、固定床、移動床、流動床のいずれの方式も用いられるが、操作の容易さから固定床流通反応が特に好ましい。

反応温度は通常200～500℃程度であるが、特に250～450℃程度が好ましい。反応圧力は特に限定されるものではないが、液相反応の場合、反応系を液相状態に保たなければならない。重量空間速度(WHSV)は0.05～10 $\text{hr}^{-1}$ 、好ましくは0.1～5 $\text{hr}^{-1}$ である。

かくして異性化によって得られたジクロトルエン各異性体は吸着分離法および／または蒸留法により分離される。

#### <実施例>

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

イオン交換水309gにカセイソーダ13.85gを溶かし、つづいて酒石酸(TA)13.51gを加えた。次に硝酸鉄Ⅸ水和物2.64gを投入した。十分攪拌後、アルミン酸ソーダ1

実施例1と同様にしてゼオライトを合成した。ただし、使用したカセイソーダは13.618g、アルミン酸ソーダは18.88g、硝酸鉄は1.38gとした。このスラリー状の混合物の組成はモル比で表して次のとおりである。

|  |      |
|--|------|
| $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ | 25   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$                  | 0.05 |
| $\text{TA} / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$    | 2.5  |
| $\text{OH}^- / \text{SiO}_2$                                     | 0.3  |
| $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$                              | 20   |

得られたゼオライト(v)をX線回折法で測定した結果、表1に示したモルデナイト型ゼオライトのX線回折パターンと実質的に同じであった。

ゼオライト(v)中に含まれる鉄の含量を分析した結果、0.48wt%であった。

#### 実施例3

容器中でイオン交換水410gにカセイソーダ2.98g溶かし、続いてアルミン酸ソーダ16.20gを加えた。次に、酸化ホウ素0.215

8.03gを加え、2、3時間攪拌した。最後に、含水ケイ酸粉末(93.3% $\text{SiO}_2$ )57.97gを投入した。このスラリー状の混合物の組成はモル比で表して次のとおりである。

|  |     |
|--|-----|
| $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ | 25  |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$                  | 0.1 |
| $\text{TA} / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$    | 2.5 |
| $\text{OH}^- / \text{SiO}_2$                                     | 0.3 |
| $\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$                              | 20  |

これを内容積500mlの耐圧気密容器に移し、十分な攪拌下、160℃で168時間反応を行った。生成したゼオライトは蒸留水で十分洗浄後、約120℃で一晩乾燥した。

得られたゼオライト(i)をX線回折法で測定した結果、表1に示したモルデナイト型ゼオライトのX線回折パターンと実質的に同じであった。

ゼオライト(i)中に含まれる鉄の含量を分析した結果、0.69wt%であった。

#### 実施例2

gを投入した。その後、溶液を攪拌しながら水酸化テトラエチルアンモニウム20%水溶液57.28gを徐々に加え、さらに2、3時間攪拌した。最後に、含水ケイ酸粉末(93.3% $\text{SiO}_2$ )54.75gを投入した。このスラリー状の混合物の組成はモル比で表して次のとおりである。

|   |       |
|---|-------|
| $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3)$ | 25    |
| $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$                  | 0.1   |
| $\text{TEA}^+ / (\text{TEA}^+ + \text{Na}^+)$                   | 0.305 |
| $\text{OH}^- / \text{SiO}_2$                                    | 0.3   |
| $\text{H}_2\text{O} / \text{OH}^-$                              | 102   |

これを内容積500mlの耐圧気密容器に移し、十分な攪拌下、160℃で168時間反応を行った。生成したゼオライトは蒸留水で十分洗浄後、約120℃で一晩乾燥した。

得られたゼオライト(h)をX線回折法で測定した結果、表1に示したモルデナイト型ゼオライトのX線回折パターンと実質的に同じであった。

ゼオライト (ハ) 中に含まれるホウ素の含量を分析した結果、0.074 wt %であった。

#### 比較例 1

容器中でイオン交換水 309 g にカセイソーダ 13.36 g 溶かし、続いて酒石酸 13.51 g を加えた。十分攪拌後、アルミン酸ソーダ 19.83 g を徐々に加えた。最後に、含水ケイ酸粉末 (93.3% SiO<sub>2</sub>) 57.97 g を投入した。このスラリー状の混合物の組成はモル比で表して次のとおりである。

|   |     |
|---|-----|
| SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.5 |
| TA / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 2.5 |
| OH <sup>-</sup> / SiO <sub>2</sub>                | 0.3 |
| H <sub>2</sub> O / SiO <sub>2</sub>               | 2.0 |

これを内容積 500 ml の耐圧気密容器に移し、十分な攪拌下、160℃で168時間反応を行った。生成したゼオライトは蒸留水で十分洗浄後、約120℃で一晩乾燥した。

得られたゼオライト (ニ) を X 線回折法で測定した結果、表 1 に示したモルデナイト型ゼオラ

その結果を表 2 に示す。

2,6-DCT 異性体が、本触媒 (A) により 0.11% から 7.97% と大幅に増大していることがわかる。また、3,5-DCT 異性体などの増大も観測される。

#### 実施例 5

実施例 2 で合成したゼオライト (ロ) 粉末を用いて実施例 4 と同様にして触媒 (B) を製造した。この触媒 (B) はレニウムをレニウム金属として 0.5 wt % 含んでいた。

この触媒 (B) を用いて固定床流通式反応器を使用し、表 2 に示す条件で液相で DCT 異性化反応を水素の存在下で行った。

その結果を表 2 に示す。

#### 実施例 6

実施例 3 で合成したゼオライト (ハ) 粉末を用いて実施例 4 と同様にして触媒 (C) を製造した。この触媒 (C) はレニウムをレニウム金属として 0.5 wt % 含んでいた。

この触媒 (C) を用いて固定床流通式反応器を

イトの X 線回折パターンと実質的に同じであった。

#### 実施例 4

実施例 1 で合成したゼオライト (イ) 粉末に、アルミナゾルを Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 換算で 15 wt % 添加して混練後 10~24 メッシュに押出成形し、約 120℃で一晩乾燥後、540℃、2時間空気で焼成した。このモルデナイト成形体を絶乾基準で 20 g 採取し、10 wt % 塩化アンモニウム水溶液を用いて固液比 2.0 (g/kg)、約 90℃で 5 回イオン交換し、十分水洗した。液切りを行った後、レニウム金属として 0.1 g を含む過レニウム酸溶液に浸し、室温で 3 時間放置した。その後、再び液を切り、約 120℃で一晩乾燥し、次いで 540℃、2時間焼成して触媒 (A) を得た。この触媒 (A) はレニウムをレニウム金属として 0.5 wt % 含んでいた。

この触媒 (A) を用いて固定床流通式反応器を使用し、表 2 に示す条件で液相で DCT 異性化反応を水素の存在下で行った。

使用し、表 2 に示す条件で液相で DCT 異性化反応を水素の存在下で行った。

その結果を表 2 に示す。

#### 比較例 2

比較例 1 で合成したゼオライト (ニ) 粉末を用いて実施例 4 と同様にして触媒 (D) を製造した。この触媒 (D) はレニウムをレニウム金属として 0.5 wt % 含んでいた。

この触媒 (D) を用いて固定床流通式反応器を使用し、表 2 に示す条件で液相で DCT 異性化反応を水素の存在下で行った。

その結果を表 2 に示す。

ホウ素または鉄を含有しないゼオライトでは、2,6-DCT への異性化率がほぼ同じところで比較して DCT 回収率が低いことがわかる。しかも、活性が低いので反応温度も高くしなければならない。

表 2

| 実験番号                                     |       | 比較例 2 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| 反応条件                                     |       |       |       |       |       |
| WHSV ( $\text{Hr}^{-1}$ )                |       | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   |
| 反応温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )              |       | 351   | 340.0 | 342.0 | 340   |
| 反応圧力 ( $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ) |       | 40    | 40    | 40    | 40    |
| $\text{H}_2/\text{F}$ (モル/モル)            |       | 0.16  | 0.16  | 0.16  | 0.16  |
| 反応時間 ( $\text{Hr}$ )                     |       | 291   | 261   | 308.0 | 283   |
|  | 供給原料  |       |       |       |       |
| 反応生成物*                                   |       |       |       |       |       |
| B、T、X (wt%)                              | 0     | 0.26  | 0.25  | 0.24  | 0.21  |
| CB                                       | 0     | 0.86  | 0.81  | 0.77  | 0.74  |
| CT                                       | 0     | 1.88  | 1.74  | 1.88  | 1.87  |
| DCB                                      | 0     | 1.49  | 1.45  | 1.29  | 1.37  |
| DCX                                      | 0     | 3.09  | 2.28  | 1.85  | 2.17  |
| $\Sigma\text{DCT}$                       | 100   | 91.32 | 91.95 | 92.69 | 92.59 |
| H. E.                                    | 0     | 1.18  | 1.63  | 1.37  | 1.11  |
| DCT異性体比                                  |       |       |       |       |       |
| 2.5- $\Sigma\text{DCT}$ (wt%)            | 40.18 | 33.57 | 33.55 | 33.39 | 33.61 |
| 2.6- $\Sigma\text{DCT}$ (wt%)            | 0.11  | 7.97  | 8.01  | 7.98  | 7.80  |
| 3.5- $\Sigma\text{DCT}$ (wt%)            | 14.95 | 16.81 | 16.67 | 16.58 | 16.56 |
| 2.4- $\Sigma\text{DCT}$ (wt%)            | 34.54 | 29.38 | 29.57 | 29.75 | 29.93 |
| 3.4- $\Sigma\text{DCT}$ (wt%)            | 4.28  | 6.07  | 6.07  | 6.12  | 6.02  |
| 2.3- $\Sigma\text{DCT}$ (wt%)            | 5.94  | 6.20  | 6.13  | 6.16  | 6.08  |

\*) B : ベンゼン  
T : トルエン  
X : キシレン  
CB : クロルベンゼン

DCB : ジクロルベンゼン  
DCX : ジクロルキシレン  
DCT : ジクロルトルエン  
H. E. : 高沸点物

## 実施例 7

実施例 2 で合成したゼオライト (D) 粉末に、アルミナゾルを  $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算で 15 wt% 添加して混練後、10~24 メッシュに押出成形し、約 120 $^{\circ}\text{C}$  で一晚乾燥後、540 $^{\circ}\text{C}$ 、2 時間空気中で焼成した。このモルデナイト成形体を絶乾基準で 20 g 採取し、10 wt% 塩化アンモニウム水溶液を用いて固液比 2.0 ( $\text{g}/\text{kg}$ )、約 90 $^{\circ}\text{C}$  で 5 回イオン交換し、十分水洗した。120 $^{\circ}\text{C}$  で一晚乾燥した後、フッ化アンモニウム 1.11 g を蒸留水 60 ml に溶解した溶液にこれを浸し、室温で 3 時間放置した。液切りを行った後、レニウム金属として 0.1 g を含む過レニウム酸溶液に浸し、室温で 3 時間放置した。その後、再び液を切り、約 120 $^{\circ}\text{C}$  で一晚乾燥し、次いで 540 $^{\circ}\text{C}$ 、2 時間焼成して触媒 (E) を得た。この触媒 (E) はフッ素をフッ素原子として 2 wt%、レニウムをレニウム金属として 0.4 wt% 含んでいた。

この触媒 (E) を用いて固定床流通式反応器を

使用し、表 3 に示す条件で液相で DCT 異性化反応を水素の存在下で行った。

その結果を表 3 に示す。

表 3 より、触媒 (E) は 2.6-DCT 異性化率、DCT 回収率ともに優れた触媒であることがわかる。

## 実施例 8

実施例 3 で合成したゼオライト (H) 粉末を用いて実施例 7 と同様にして触媒 (F) を製造した。この触媒 (F) はフッ素をフッ素原子として 2 wt%、レニウムをレニウム金属として 0.4 wt% 含んでいた。

この触媒 (F) を用いて固定床流通式反応器を使用し、表 3 に示す条件で液相で DCT 異性化反応を水素の存在下で行った。

その結果を表 3 に示す。

## 実施例 9

実施例 2 で合成したゼオライト (D) 粉末に、アルミナゾルを  $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算で 15 wt% 添加して混練後、10~24 メッシュに押出成形

し、約120℃で一晩乾燥後、540℃、2時間空气中で焼成した。このモルデナイト成形体を絶乾基準で20g採取し、10wt%塩化アンモニウム水溶液を用いて固液比2.0(g/kg)、約90℃で5回イオン交換し、十分水洗した。120℃で一晩乾燥した後、磷酸アンモニウム0.131gを含む水溶液に固液比2(g/kg)で浸し、3時間放置した。液切りを行った後、レニウム金属として0.1gを含む過レニウム酸溶液に浸し、室温で3時間放置した。その後、再び液を切り、約120℃で一晩乾燥し、次いで540℃、2時間焼成して触媒(G)を得た。この触媒(G)はリンをリン原子として0.02wt%、レニウムをレニウム金属として0.4wt%含んでいた。

この触媒(G)を用いて固定床流通式反応器を使用し、表3に示す条件で液相でDCT異性化反応を水素の存在下で行った。

その結果を表3に示す。

#### 実施例10

をレニウム金属として0.4wt%含んでいた。

この触媒(H)を用いて固定床流通式反応器を使用し、液相でDCT異性化反応を水素の存在下で行った。

その結果を表3に示す。

#### 比較例3

比較例1で合成したゼオライト(ニ)粉末を用いて実施例7と同様にして触媒(I)を製造した。この触媒(I)はフッ素をフッ素原子として2wt%、レニウムをレニウム金属として0.4wt%含んでいた。

この触媒(I)を用いて固定床流通式反応器を使用し、表3に示す条件で液相でDCT異性化反応を水素の存在下で行った。

その結果を表3に示す。

ホウ素または鉄を含有しないゼオライト(ニ)では、フッ素を含有させても、2.6-DCTへの異性化率がほぼ同じところで比較してDCT回収率が低いことがわかる。

実施例2で合成したゼオライト(ロ)粉末に、アルミナゾルをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で15wt%添加して混練後、10~24メッシュに押出成形し、約120℃で一晩乾燥後、540℃、2時間空气中で焼成した。このモルデナイト成形体を絶乾基準で20g採取し、10wt%塩化アンモニウム水溶液を用いて固液比2.0(g/kg)、約90℃で5回イオン交換し、十分水洗した。液切り後、蒸留水40mlを加え、さらに30wt%の硝酸銀溶液2.0gを添加し、室温で1時間放置後、約70℃で1時間イオン交換を行った。次いで、十分水洗して120℃で一晩乾燥した後、フッ化アンモニウム1.11gを蒸留水60mlに溶解した溶液にこれを浸し、室温で3時間放置した。液切りを行った後、レニウム金属として0.1gを含む過レニウム酸溶液に浸し、室温で3時間放置した。その後、再び液を切り、約120℃で一晩乾燥し、次いで540℃、2時間焼成して触媒(H)を得た。この触媒(H)はフッ素をフッ素原子として2wt%、レニウム



| 実験番号                        |       | 比較例3  | 実施例7  | 実施例8  | 実施例9  | 実施例10 |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 反応条件                        |       |       |       |       |       |       |
| WHSV (Hr <sup>-1</sup> )    |       | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   | 1.2   |
| 反応温度 (°C)                   |       | 324   | 322   | 323   | 324   | 319   |
| 反応圧力 (kg/cm <sup>2</sup> G) |       | 40.0  | 40.0  | 40.0  | 40.0  | 40.0  |
| H <sub>2</sub> /F (モル/モル)   |       | 0.16  | 0.16  | 0.16  | 0.16  | 0.16  |
| 反応時間 (Hr)                   |       | 124   | 122   | 124   | 124   | 129   |
| 供給原料                        |       |       |       |       |       |       |
| 反応生成物                       |       |       |       |       |       |       |
| B、T、X (wt%)                 | 0.0   | 0.24  | 0.26  | 0.25  | 0.25  | 0.25  |
| CB                          | 0.0   | 0.70  | 0.71  | 0.69  | 0.70  | 0.69  |
| CT                          | 0.0   | 1.24  | 1.36  | 1.32  | 1.40  | 1.28  |
| DCB                         | 0.0   | 1.28  | 1.15  | 1.16  | 1.18  | 1.12  |
| DCX                         | 0.0   | 2.74  | 2.31  | 2.12  | 2.30  | 2.0   |
| EDCT                        | 100   | 92.47 | 93.01 | 93.19 | 92.88 | 93.24 |
| H、E、                        | 0.0   | 1.33  | 1.20  | 1.27  | 1.29  | 1.42  |
| DCT異性体                      |       |       |       |       |       |       |
| 2.5-EDCT (wt%)              | 36.98 | 33.38 | 33.38 | 33.47 | 33.35 | 33.40 |
| 2.6-EDCT (wt%)              | 0.51  | 6.93  | 6.98  | 7.01  | 6.98  | 6.97  |
| 3.5-EDCT (wt%)              | 12.54 | 14.39 | 14.40 | 14.36 | 14.36 | 14.50 |
| 2.4-EDCT (wt%)              | 33.82 | 30.75 | 30.82 | 30.79 | 30.82 | 30.70 |
| 3.4-EDCT (wt%)              | 6.62  | 7.19  | 7.16  | 7.13  | 7.23  | 7.19  |
| 2.3-EDCT (wt%)              | 9.53  | 7.36  | 7.26  | 7.24  | 7.26  | 7.24  |

## &lt; 発明の効果 &gt;

本発明によれば、副反応を抑制し、異性化反応への選択性が向上したジクロロトルエンの異性化法を提供することができる。

特許出願人 東レ株式会社